

⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

## ⑫公開特許公報 (A)

平3-126728

⑬Int. Cl. 5

C 08 H 5/04

識別記号

N VF

庁内整理番号

8215-4 J

⑭公開 平成3年(1991)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 溶剤を用いて木質系物質とフェノール類から樹脂状物質を製造する方法

⑯特 願 平1-264806

⑰出 願 平1(1989)10月11日

⑱発明者 岡本 邦男 京都府京都市左京区下鴨神殿町2番地の3

⑲発明者 中西 滋 京都府京都市西京区桂豆田町39-107-403

⑳発明者 白石 信夫 京都府京都市左京区下鴨狗子田町13

㉑出願人 明成化学工業株式会社 京都府京都市右京区西京極中沢町1番地

㉒出願人 京都木材資源開発協同組合 京都府京都市南区吉祥院仁木ノ森町50番地

㉓代理人 弁理士 新実 健郎 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

溶剤を用いて木質系物質とフェノール類から樹脂状物質を製造する方法

## 2. 特許請求の範囲

木質系物質の固体細片または粉末とフェノール類を化学反応させて樹脂状の粘稠液体を製造するに際し、上記木質系物質とは反応しないが、フェノールとはよく混和して均一な液体となり、しかも生成した樹脂状の反応生成物を溶解可能な液状物質を、反応系に添加することを特徴とする木質系物質とフェノール類から樹脂状物質を製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、木材、稻藁、初穀などの木質系物質（リグノセルロース物質であってもよい）の固体細片または粉末とフェノール類の化学反応、すなわち、木質系物質のフェノリシス反応（以下、フェノリシスと略称）によって、種々の樹脂原料として有用な樹脂状の液体または固体を製造する方法に関する。

## 従来の技術

最近、再生可能な有機資源としてバイオマスの有効利用技術が注目を集めている。特に木材、樹皮のような木質系物質の未利用資源は相当量に達し、その有効利用の方法が望まれている。また農産廃棄物である稻藁、初穀などリグノセルロース物質の利用法の開発も望まれている。

この種の方法として、木材、稻藁、初穀など木質系物質の固体細片または粉末とフェノール、クレゾール、キシレノール、レジルシノールなどのフェノール類の化学反応、すなわち、木質系物質

## 特開平 3-126728(2)

のフェノリシスによって樹脂状の液体または固体を製造する方法として次のような方法が開発されている。

第一の方法は、触媒を用いずに木質系物質の固体細片または粉末とフェノール類を加圧反応器中、200 ~ 300 °Cで直接化学反応させて、樹脂状の反応生成物を製造する方法（特開昭61-261358）（以下、無触媒加圧バッチ法と略称）、第二の方法は、強酸性触媒を共存させてフェノリシスの反応速度を高めることにより、より低い温度、すなわち130 ~ 180 °Cで反応を行い、反応混合物に木質系物質を追加しながら反応を続ける方法（特公昭61-2697）（以下、酸触媒常圧追加法と略称）であり、更に第三の方法は、加圧反応器を用いてフェノリシスを行い、生じた樹脂状液体にさらに木質系物質だけを追加して、フェノリシスを繰り返し、最終的にフェノールに対する木粉の仕込み量を増やす方法（以下、無触媒加圧追加法と略称）であり、この方法は本発明者等が特許出願しているが未公開である（特願平1-192718）。

- 3 -

フェノリシスが可能となり、木質系物質の固体細片を反応温度に加熱したフェノールに少量づつ追加して反応を行えるが、この方法でフェノール：木質系物質の重量比が2:1以上になるよう木質系物質の仕込み量を増やすと、反応の進行に伴い、反応液の粘度が上昇して攪拌が困難となり、また反応生成物の取り出しも困難となる。従って、この方法ではフェノールに対する木質系物質の使用量を2:1以上に増やして、樹脂状物質製造の経済性を高めることはできない。

また第三の無触媒加圧追加法では、フェノールに対する木質系物質の最終仕込み量を3倍近くまで増やせるが、その結果反応液の粘度が上昇して、ガス状の副反応生成物を加圧反応器から放出する際に泡立ち（反応生成物の吹き出し）が起こることを避けることができない。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、木質系物質（リグノセルロース物質であってもよい）とフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノールなどのフェノール類

第一の無触媒加圧バッチ法では、見かけ比重が小さく断熱効果の大きい木質系物質（木粉、茎など）を、フェノールとの仕込比1:1（重量）で反応させても、フェノールの容積は木質系物質（例えば木粉）の充填容積の1/4に満たず、加圧反応容器内で断熱効果の大きな固体木質系物質が大部分を占めるため、外部からの伝熱は極めて悪く、反応速度の低下によって、樹脂状反応生成物の收率は低下し、未反応固体残渣が多くなる。また、反応生成物を反応釜底部のバルブより抜き取る大型加圧反応装置でのフェノリシスでは、木質系物質の仕込み重量がフェノールの仕込み重量を越える場合には、生成する未反応固体残渣のため实际上反応生成物の取り出しができない。従って、この方法では、フェノール仕込み量に対し、木質系物質の仕込み量を多くすることによって、樹脂状物質製造の経済性を上げることは困難である。

次に、第二の酸触媒常圧追加法では、強酸触媒による反応速度の上昇によって、無触媒加圧法に比べて、より低温で反応が進むため、常圧下での

- 4 -

の反応、すなわち木質系物質のフェノリシス反応によって、樹脂状の粘稠液体を製造するに際し、フェノール類の仕込み量に対する木質系物質の仕込み量を増大して、種々の樹脂原料として有用な樹脂状物質製造を経済的に実施できる方法を提供することを課題とするものであり、特に、前述の無触媒加圧バッチ法、酸触媒常圧追加法及び無触媒追加法いずれの方法にも効果的に適用できる方法を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、前述の如き木質系物質とフェノール類からなる樹脂状粘稠液製造用反応系に、反応温度範囲で、木質系物質と反応せず、しかもフェノリシス反応生成物を溶解できる溶剤、例えば、テトラリン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶剤を添加してフェノリシスを実施することによって、上記課題を解決した。

即ち、これらの溶剤の添加によって、反応系の粘度が低下し、流動性が増し、フェノリシス速度を高めると共に木質系物質の仕込み量を増やすこ

- 5 -

—224—

- 6 -

とが可能となり、また、反応器からの反応生成物の取り出しを容易にし、更に分解生成ガスによる反応生成物の泡立ちや反応器からの吹き出しを抑えることもできる。

無触媒加圧バッチ法で、樹脂状の粘稠液体を製造するにあたり、フェノール類に対して可能な限り木質系物質の仕込み量を多くすることが、経済性からみて好ましいが、かさ高く断然効果が大きい仕込み木質系物質を多くすると、木質系物質の一部、実際には加圧反応器の底部に充填された部分だけがフェノール類と接触する状態で加圧反応器内に存在する結果、反応器の外部からの熱伝達効率が悪く、反応速度は極めて遅くなり、特に外部から電気炉で加熱する加圧反応器では、上部フランジ部分からの放熱が大きいため、反応器内の上下の温度差が大きく、フェノール類に対し木質系物質の仕込み量を1:1以上に上げると、実際に、200~300℃で、フェノリシス反応を2~3時間以内に100%進ませることは不可能となる。

しかし、本発明では、このような無触媒加圧

- 7 -

発明によれば、粘稠な反応生成物を溶解する溶剤を、反応系中のフェノールに対してほぼ等容積加えると、反応生成物の粘度が低下して、木質系物質の仕込み量を2.5倍まで増やしても反応生成物の粘度は増大せず、反応生成物の反応器からの取り出しを容易にすることができる。

更に、酸触媒追加法の場合では、フェノールの仕込み量に対し、木質系物質の仕込み量の総和が1/2以上になると、反応混合物の粘度が増大して、攪拌が困難となり、それ以上木質系物質の仕込み量を増やせないが、本発明によれば、このような方法においても、粘稠な反応生成物を溶解する溶剤を、粘度の高くなつた反応混合物に対して適当量加えて、その粘度低下させることにより、攪拌が可能となり、新しく木質系物質を仕込んでフェノリシスを続けることができる。粘度上昇が起こった時点で溶剤を追加し、木質系物質の仕込みを繰り返すことによって、最終的に木質系物質の仕込み量をフェノールの仕込み量と当量まで増やすことが可能となる。

- 9 -

### 特開平 3-126728(3)

バッチ法において、フェノール類を溶解でき、しかも木質系物質とは反応しない溶剤を、加圧反応器内の液層のフェノール濃度が低下しない程度、例えばフェノール濃度30~60%、好ましくは50%となるように加えて、反応器内の木質系物質の全量もしくは少なくとも1/2が液層で浸漬された状態で、フェノリシスを行うことにより、加圧反応器内の伝熱効率を上げ、反応速度を上昇させて、未反応固体を少なくすることができる。外部電気炉で加熱するため、上部フランジ部分からの放熱が大きい加圧反応器でも、实际上、フェノールに対する木粉の仕込み量を1.5倍から3.0倍に上げることができる。

また、無触媒加圧追加法の場合は、溶剤を用いなくても、フェノール類に対する木質系物質の仕込み量を1.5倍以上に増やすことができるが、この際、木質系物質の仕込み量が増えるに従って、反応生成物粘度が増大して、その取り出しが困難となる。

しかし、このような無触媒加圧追加法でも、本

- 8 -

以下に実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳しく説明するが、実施例は単に例示的なものであって、これによって本発明が限定されるものではない。

#### 実施例1—無触媒加圧バッチ法—

仕込み比 フェノール：木粉：キシレン

2:3:3(w/w/v)

容量1ℓの加圧反応器にスギ木粉（水含有率8.0%、粒度分布10メッシュ以上6%: 10~12メッシュ74%: 12メッシュ以下20%）180.01g、フェノール119.95g、キシロール180mℓを仕込み、反応温度250~300℃で3.0時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は58kgf/cm<sup>2</sup>に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で15kgf/cm<sup>2</sup>に達した。粘稠な黒褐色の液体をヌッチャで濾過し、アセトンで洗浄すると、2.86gの固体残渣（仕込み木粉重量基底1.59%）が残留した。濾液からアセトンを留去し、さらに減圧蒸溜して、151.34gのキシレンを回収し、釜残として黒褐色粘稠な液体生成物215.78g（仕込み木粉重量+仕込みフェノ-

-225-

- 10 -

ル重量基底 71.9 %) を得た。

#### 実施例 2—無触媒加圧バッチ法—

仕込み比 フェノール：木粉：キシレン

2:3:3(w/w/v)

容量 0.1 ℥ の加圧反応器にスギ木粉（水含有率 8.0 %、粒度分布 10 メッシュ以上 6%: 10-42 メッシュ 74 %: 42 メッシュ以下 20 %）18.00g、フェノール 12.00g、キシレン 18.00mℓ を仕込み、反応温度 242~277 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 55kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 12kgf/cm<sup>2</sup> に達した。粘稠な黒褐色の液体をヌッチャで滤過し、アセトンで洗浄すると、1.55g の固体残渣（仕込み木粉重量基底 8.61 %）が残留した。滤液からアセトンを留去し、さらに減圧蒸溜して、12.3g のキシレンを回収し、釜残として黒褐色粘稠な液体生成物 21.80g（仕込み木粉重量 + 仕込みフェノール重量基底 72.7 %）を得た。

#### 比較例 1—無触媒加圧バッチ法—

仕込み重量比 フェノール：木粉 2:3(w/w)

- 1 1 -

反応温度 244~298 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 31kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 13kgf/cm<sup>2</sup> に達した。粘稠な黒褐色の液体をヌッチャで滤過し、アセトンで洗浄すると、1.64g の固体残渣（仕込み木粉重量基底 9.4 %）が残留した。滤液からアセトンを留去し、さらに減圧蒸溜によって、29.53g のキシレンとフェノールの混合物を回収し、釜残として黒褐色粘稠な液体生成物 13.34g（仕込み木粉重量 + 仕込みフェノール重量基底 53.4 %）を得た。

#### 比較例 2—無触媒加圧バッチ法—

仕込み重量比 フェノール：木粉 3:7(w/w)

容量 0.1 ℥ の加圧反応器にスギ木粉（水含有率 8.0 %、粒度分布: 10 メッシュ以上 6%: 10-42 メッシュ 74 %: 42 メッシュ以下 20 %）10.00g、フェノール 4.31g を仕込み、反応温度 250~306 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 35kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 8kgf/cm<sup>2</sup> に達した。粘稠な黒褐色の

#### 特開平 3-126728(4)

容量 0.1 ℥ の加圧反応器にスギ木粉（水含有率 8.0 %、粒度分布: 10 メッシュ以上 6%: 10-42 メッシュ 74 %: 42 メッシュ以下 20 %）18.00g、フェノール 12.00g を仕込み、反応温度 232~264 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 50kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 12kgf/cm<sup>2</sup> に達した。粘稠な黒褐色の液体をヌッチャで滤過し、アセトンで洗浄すると、1.55g の固体残渣（仕込み木粉重量基底 8.61 %）が残留した。滤液からアセトンを留去した釜残として、黒褐色粘稠な液体生成物 20.42g（仕込み木粉重量 + 仕込みフェノール重量基底 68.0 %）を得た。

#### 実施例 3—無触媒加圧バッチ法—

仕込み比 フェノール：木粉：キシレン

3:7:12(w/w/v)

容量 0.1 ℥ の加圧反応器にスギ木粉（水含有率 8.0 %、粒度分布: 10 メッシュ以上 6%: 10-42 メッシュ 74 %: 42 メッシュ以下 20 %）17.50g、フェノール 7.50g、キシレン 30.0 mℓ を仕込み、

- 1 2 -

液体をヌッチャで滤過し、アセトンで洗浄すると、4.30g の固体残渣（仕込み木粉重量基底 43.0 %）が残留した。滤液からアセトンを留去した釜残として、黒褐色粘稠な液体生成物 5.00g（仕込み木粉重量 + 仕込みフェノール重量基底 34.9 %）を得た。

#### 実施例 4—無触媒加圧追加法—

仕込み比 フェノール：木粉：キシレン

5:2:2(w/w/v)

容量 1 ℥ の加圧反応器にスギ木粉（水含有率 8.0 %、粒度分布: 10 メッシュ以上 6%: 10-42 メッシュ 74 %: 42 メッシュ全通 20 %）100.0g、フェノール 200.36g、キシレン 200mℓ を仕込み、反応温度 241~280 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 39kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 7.5kgf/cm<sup>2</sup> に達した。ガス抜きの後、第 2 回仕込みとして木粉 10.0g を追加し、反応温度 238~268 ℃ で 3.0 時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は 50kgf/cm<sup>2</sup> に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で 11.

- 1 3 -

—226—

- 1 4 -

$5 \text{ kgf/cm}^2$  に達した。ガス抜きの後、第3回仕込みとして木粉100.0gを追加し、反応温度 249~250 °Cで3.0時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は $59 \text{ kgf/cm}^2$  に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で $9 \text{ kgf/cm}^2$  に達した。ガス抜きの後、第4回仕込みとして木粉100.0gを追加し、反応温度 221~260 °Cで3.0時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は $63 \text{ kgf/cm}^2$  に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で $13 \text{ kgf/cm}^2$  に達した。ガス抜きの後、第5回仕込みとして木粉100.0gを追加し、反応温度 226~256 °Cで3.0時間加熱した。この間、最高ゲージ圧力は $66 \text{ kgf/cm}^2$  に達し、反応完了後の残存ゲージ圧力は常温で $14.5 \text{ kgf/cm}^2$  に達した。ガス抜きの後、粘稠な黒褐色の液体をスッチュエで濾過し、アセトンで洗浄すると、4.85gの固体残渣（仕込み木粉重量基底0.97%）が残留した。濾液からアセトンを留去した後、更に減圧蒸溜によって、93.7gの生成水と151.83gのキシレンを回収し、釜残として黒褐色粘稠な液体生成物464.80g（仕込み総木粉重量+仕込みフェノール重量基底66.4%）を得た。

- 15 -

を追加し、反応温度 120~124 °Cで25分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第5回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 114~140 °Cで37分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。ここで反応混合物の粘度が増加して攪拌が続けられなくなるのでテトラリン25mLを加えて、反応混合物の粘度を下げて攪拌できるようにした。第6回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 118~140 °Cで15分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第7回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 112~120 °Cで20分間攪拌加熱しても木粉は消失せず、生成した水が反応器内で還流して反応温度も上昇しないので、さらにテトラリン25mLを加えた後、生成水と少量のテトラリンを留去しながら20分間で反応温度を156 °Cまで上げると、加えた木粉は消失した。第8回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 138~148 °Cで40分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第9回仕

特開平 3-126728(5)  
ル重量基底66.4%)を得た。以上の反応操作の中で、いずれのガス抜き操作でも、キシレンを用いない時に認められた泡立ちによる反応生成物のバルブからの吹き出しあは生じなかった。

#### 実施例5—酸触媒常圧追加法—

仕込み比 フェノール：木粉：テトラリン  
1:1:0.75(w/w/v)

攪拌装置、還流冷却器を備えた容量0.3Lのセバラブルフラスコにスギ木粉（水含有率8.0%、粒度分布：10メッシュ以上6%；10-42メッシュ74%；42メッシュ全通20%）10.0g、フェノール100.0g、酸触媒として濃硫酸2.0gを仕込み、反応温度 110~140 °Cで10分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第2回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 134~142 °Cで7分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第3回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 120~135 °Cで18分間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了した。第4回仕込みとして木粉10.0g

- 16 -

込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 126~151 °Cで50分間攪拌加熱しても木粉は消失せず、反応混合物の粘度が増大するので、更にテトラリン25mLを加えた後、生成水と少量のテトラリンを留去しながら反応温度 115~156 °Cで3.0時間反応を続けると、加えた木粉は消失した。第10回仕込みとして木粉10.0gを追加し、反応温度 120~170 °Cで3.0時間攪拌下に加熱すると、加えた木粉が消失して反応が完了するが、反応混合物の粘度が増大して攪拌の継続が困難となった。粘稠な黒褐色の固体をアセトンで溶解した後、スッチュエで濾過し、未反応木粉20.27gを不溶解固体として分離しアセトンで洗浄した。濾液からアセトンを留去した後、さらに減圧蒸留でテトラリン(61.6g)と生成水（全量28.4g）を回収し、釜残として76.0gの黒褐色固体（仕込み木粉総重量+仕込みフェノール重量基底38%）を得た。

テトラリンを用いない場合、第5回の仕込み後、攪拌困難となり、それ以上反応を続けることは实际上不可能であった。

- 17 -

—227—

- 18 -

特開平 3-126728(6)

発明の効果

本発明の方法では、反応器内の固液混合物に外部からの熱を効率よく伝達し、かつ、木質系物質の固体表面に生ずる樹脂状の反応生成物を速やかに溶解することによって、反応速度を増大させることができるのであるため、樹脂状反応生成物の収率を高めることができ、しかも、フェノール類の仕込み量に対する木質系物質の仕込み量を従来法に比して著しく多くすることができる。

また、本発明の方法では、反応器からの反応生成物の取り出しを容易にし、更に分解生成ガスによる反応生成物の泡立ちや反応器からの吹き出しを抑えることも可能であり、無触媒加圧バッチ法、酸触媒常圧追加法及び無触媒追加法いずれの方法にも非常に効果的に適用できる。

特許出願人 明成化学工業株式会社  
同 京都木材資源開発協同組合  
代理 人 新実健郎(外1名)

- 19 -